PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-008811

(43)Date of publication of application: 16.01.1991

(51)Int.Cl.

D01F 9/14

D01F 9/145 D04H 1/42

(21)Application number: 02-060940

(71)Applicant: PETOKA:KK

(22)Date of filing:

14.03.1990

(72)Inventor: NAGATA YOSHIKAZU

NISHIMURA KASUKE

(30)Priority

Priority number: 64 60768

Priority date: 15.03.1989

Priority country: JP

(54) CARBON FIBER AND NONWOVEN CLOTH CONTAINING SAME CARBON FIBER AS MAIN COMPONENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain carbon fiber having excellent tensile strength and fatigue resistance by spinning mesophase pitch with melt-blowing method and making small domains having almost uniform orientation of carbon layer in transverse cross section to mosaically aggregate. CONSTITUTION: Mesophase pitch is spun with melt-blowing method to afford the aimed carbon fiber having 0.03-1ì averaged breadth corresponding to diameter in which small domains having roughly uniform orientation of carbon layer in transverse cross section mosaically aggregated in almost whole area of transverse cross section of the fiber and the carbon layers are randomly or radially distributed without generation of crack in the fiber. Besides, said carbon layers are preferably folded and further, said small domains are preferably composed of almost uniform size.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

19日本国特許庁(JP)

00 特許出願公開

❸公開 平成3年(1991)1月16日

⑫ 公 開 特 許.公 報(A) 平3-8811

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

D 01 F 9/14 9/145 5 1 1

7199-4L 7199-4L

1/42 D 04 H

7438-4L Ε

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

炭素繊維およびそれを主成分とする不織布 60発明の名称

> 頭 平2-60940 ②特

願 平2(1990)3月14日 @出

優先権主張

②平1(1989)3月15日③日本(JP)③特願 平1-60768

@発 明

和

茨城県鹿島郡神栖町東和田 4 番地 株式会社ペトカ内 茨城県鹿島郡神栖町東和田 4 番地 株式会社ペトカ内

個発 明 者 西 村 介

会出 顧 株式会社ペトカ 東京都千代田区紀尾井町3番6号

外1名 弁理士 佐々井 弥太郎 何代 理 人

> 明 糸田

1. 発明の名称

炭素繊維およびそれを主成分とする不織布 2. 特許額求の範囲

- 平均相当直径 0.03 μ m ~ 1 μ m で あ り 、 横断 面に於ける炭素層の配向がほぼ一定である小ドメ インが繊維の横断面のほぼ全域をモザイク状に置 っており、かつ機難の機断面全体では炭素層の配 向が実質的にランダムであるか、あるいはラジア ル方向を中心に分布していることを特徴とするメ ルトアロー法により製造したメソフェースピッチ 系の不連続な炭素繊維。
- 2. 炭嚢層が褶曲していることを特徴とする錆 求項1記載の炭素繊維。
- 3. 小ドメインがほぼ均一な大きさを有してい スミとを特徴とする 歴 支項 2 記 数の 炭 要 機 錐。
- 4. 結式項1ないし3のいずれかに記載の炭素機 雄を主成分とする不緻布。

3、発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は高強度の炭素繊維およびそれを主成分 とする不織布に関する。本発明は特にメソフェー スピッチからメルトプロー法によって妨糸された、 雄雄に 魚型を生じ 難い 高強度高弾性率の不連続な 炭素繊維およびこれを主成分とする不緻布に関す るものである.

本発明の炭素繊維は、横断面に於ける炭素層の 配向がほぼ均一な小ドメインが多数、モザイク状 に集合していることを特徴とする。本発明の炭繁 **繊維は平均的には炭素層がランダム配向、もしく** はラジアル方向を中心に分布した配向を持ってい るが、小ドメインの境界では炭素層の配向方向が を求するため、ひび割れが発生しても増果を越え て成長し難く、引っ張り強度および疲労強度が大 まい利占を有する。

本発明の炭嚢繊維はメルトプロー法により製造 されるものであり、その製造装置が比較的簡単で あるため製造コストが低い利点を有する。また機 雄をシート状に採取することが容易に出来る利点を有するため、不緻布として優れている。

(従来の技術)

炭素線 雄 は 航空 機等の 材料 として 急 速 な 発展 を 続けて いる。 しか し 炭素 機 雄 は 広 範 囲 な 用 途 に 使 用 さ れ る に は 高 箇 な 材料 で あ る と 言 わ れ て い る。 こ の 問 題 を 解 決 す る た め に 、 原 料 と し て 低 コ ス ト の ピッチを 採用 す る 研 究 が 進 め ら れ て 来 た 。

ビッチの被雄化の研究は古くから行なわれているが、近年は炭化時に配向の雄特が容易なメソフェーズビッチを使用する連続機雄の研究が進展している。メソフェーズビッチは特間昭49-19127号などに開示されているように、 易黒鉛化材料であり高強度高弾性率の吹素機 雄の原料として優れた性質を示す。

メソフェーズピッチの紡糸は、三次元的に極度の異方性を持った液晶の繊維化であるため、通常の高分子物の溶殻紡糸には認められないような配向挙動を示す。 J.8.8arrらは、Applied Polymer Symposia 29 p.161-173(1976)に、このような配

これらの事実は溶融紡糸時のピッチの温度を、高温サイドに持って行くとランダム型ないしオニオンスキン型になることを示しているが、この紡糸条件はピッチの曳糸性を低下させ、紡糸の安定性を阻害する方向に向かっていることがわかる。

ラジアル型の表面に開製きずを生じ易い問題を 解決するために、特開昭59・163424号は異形断面 向挙動に対応する炭素層状構造がピッチ系炭素機 難に存在することを報告しており、配向タイプを ラジアル型、オニオンスキン型、ランダム型に分 知した。

メソフェーズピッチの訪糸の研究の進展により、配向タイプとしては疑してラジアル型をとり易いこと、ラジアル型は他の型にくらべて表面に開程さずを生じ易く、機械的変形の繰り返しに対して扱いことが判明してきた。

このような問題を解決する方法として、特別昭57-154416号では遠心妨系を行なう際に高温ではあるがピッチの妨糸温度よりは低温の気流を用いて冷却することにより、ランダム型又はオニオンスキン型の配向を持った連続機雑を製造する方法を関示している。

特間昭59・53717には、連続機能の溶融拡系に於いてピッチの粘度の対数と絶対温度の逆数の間保に現われる折れ曲り点より紡糸温度が高温側の時にランダム型とオニオンスキン型、低温側の時にラジアル型が現われると述べられている。

また別の方法として、特開昭 59-163422号は紡糸 孔内部の最狭部断面積よりも出口部断面積が大きい紡糸孔からメソフェーズピッチを溶験紡糸する方法を開示している。この方法では紡糸孔中でのあ努断部で生じた液晶のラジアル配向が、ジルの拡大と紡糸孔から吐出後の伸長倍率が大きいことが原因でランダム化し、更にオニオンスキン

配向に移行しようとする傾向を利用するものと思われるが、紡糸孔の製作費が非常に高くなる問題がある。

また特間昭 59-168127号は紡糸孔を拡大した役にさらに紡小する方法を関示しているが、このような紡糸孔の製作はさらに建しく、二枚の紡糸口金を貼りつけるような加工が必要となり、非常に高価になる。

また別に特間昭62・41320号は断面に招曲構造を有し、表面から間裂きずが拡大し難く、強度、弾性事とも優れているピッチ系炭素繊維を関示している。この炭素繊維の具体的な製造方法と同じては、石油系のメソフェーズピッチを断面積で表でしたな大倍率が2倍以上の紡糸孔から、紡糸温度250~350℃で溶散紡糸する方法が開示されている。この方法の問題点は紡糸孔の拡大倍率が大きになめ、紡糸孔出口での液の離れる位置が不安定になり、繊維の直径の変動が大きいことである。

本免明はメソフェーズピッチから製造される高

〔発明が解決しようとする課題〕

なる。黒鉛結晶は共有結合を持たない面を一方向に有しているが、ラジアル配向したピッチ機能はこの面をラジアル方向に持っている。こののこれを炭素機能がその周辺に登味する。またしての面は炭素分子が異種分子によりインターを定りてある。

メソフェーズピッチから高強度、高弾性串炭素維性を製造するには、このような炭素分子の弱点が露出しない構造の機構を、あらかじめピッチ機構の段階から製造する必要があるが、メソフェーズピッチ系の不連続炭素機様の構造を制御する技術は知られていない。

(課題を解決する手段)

本発明の繊維は、平均相当直径 0・03 μ = ~ 1 μ = の小ドメイン内では横断面に於ける炭素層の配向がほぼ一定であり、該小ドメインが繊維の横断面のほぼ全域をモザイク状に覆っており、かつ繊維の横断面全体では炭素層の配向が実質的にランダ

強度、高弾性串炭素線雄に発生し易い欠点である、 線雄が繊維的に平行に裂け易く、その結果強度等 の性質、特に耐疲労性が低くなる欠点を改良した 安価な不連絡炭素維維を得ることを目的とする。

本発明の不連続炭素機雄とは、平均機雄長数皿 ~数十cmに紡糸され、低して広い機雄長分布を有する炭素短機雄をいう。

ピッチ 繊維 を製造する際に、紡糸孔の中でアルカ 向に サース ピッチ は液流の 進行方向及び ラジアルカ 向に 生 いる 回転 面とする 回転 医の 高分子 液体 でも 生 じる 現象 であるが、メソフェーズ ピッチ の 場合に は、 液晶の 特性 として 配向 の 最和時間 保存 され、紡糸後の ピッチ 繊維の 構造に 影響する・

ピッチ分子のラジアル配向が、 得られる炭素 繊維の性質に対して有利であるならば特に問題ないのであるが、ラジアル配向した炭素の分子は、 様波上一番弱い方向をラジアル方向に並べることに

ムであるか、 あるい はラジアル方向を中心に分布 していることを特徴とするメルトプロー紡糸により 製造したメソフェーズピッチ系の不連続な炭素 繊維である。

小ドメインとは、その既略を第1図に示すように、いくつかのほぼ同一配向の炭素層が集合した領域をいい、隣接する小ドメインとの間に仮に境界線を引いたとすれば、その形状は実際には円形であることは少なく、むしろ長円形や多角形のものが多い。その際のドメインの大きさの表示には、直径のかわりに相当直径(4×断面積/周辺長)を用いる。

小ドメインの相当直径は、好ましくは平均 0.07 μα~ 0.7μαである。直径が小さい場合、黒鉛钴 晶の発達が不良で、ドメインとしての効果が小さ くなり、直径が大きい場合、表面に開製きずが付き易くなる問題がある。

機様の検断面での炭素層の配向は、一般の機様では横方向からの偏光による精密な観測により、 求めることが出来る。また機雄を薄片状にして屈 本発明の炭素繊維は、炭素層の配向が小ドメイン内ではほぼ同一であるが繊維の機断面全体とクアル配向を示すものである。また小ドメインはではり一な大きさを有していることが強度上の欠陥部を作らないので好ましい。また小ドメインの中の炭素層は完全な平面状でないことが好ました物に特開昭 82-41320に記載されているよういのものが耐衝撃性に優れており、好ましい。

裂し易くなると考えられていた。

本発明の炭素機雄は高粘度でメルトプローされたにもかかわらず間裂に対する抵抗力が強い特徴を有する。

紡糸温度が高くなると、 機断面に於ける小ドメ

本発明のメソフェーズピッチとしては、炭素機 雄の弾性事等の物性を高くするためにはメソフェ ーズ含有量が多い方が好ましく、通常、メソフェ ーズ含有量は約70%~100%が好ましい。

本発明の炭素機様の紡糸方法は、高速の気体を 吸出するスリットもしくはノズルの中に設けた紡 糸孔からメソフェーズピッチを紡糸するもので、 この紡糸法は基本的にはメルトフロー法と呼ばれ るものであるが、紡糸口金温度をピッチの飲化点 (高架式フローテスターで測定)より20℃~80℃ 高くし、さらに気体温度を紡糸口金温度より高く することが好ましい。

紡糸されるピッチの温度は紡糸口金温度より若 千低いと推定される。

ビッチの紡糸粘度は約500ポイズ以上であることが好ましい。

メソフェーズビッチの溶融紡糸においては、これまで、紡糸粘度を約10~300ポイズの範囲にすることが必要であり、紡糸温度が低く紡糸粘度が高くなるとラジアル配向が優勢になって機能が間

インのサイズの大きな繊維の含まれる割合が大きの数には、1 80℃よりあい場合にも、依然としてモザイク構造を示すが、小ドメイン内の炭素層の指曲が少なくなり、炭素層の平面化が進行してドメインが大きくなり、炭素層のが低めになる傾向を示す繊維の方が多くなる。

形による疲労に強い利点を有する。

(作用)

ピッチ 線維を製造する際に、 紡糸 孔の ウジアル 方の 連行 方向 及 孔 の ラジアル 方 の 連行 方の な 記 行 力 な な で み れ の の 高 分 子 配 向 を 起 こ す た め で あ る。 こ れ は 他 の 高 分 子 で 場 を 起 こ す た め で あ る。 な ソ フェーズ に の の る が 、 メ ソ フェーズ 時 間 保 で も 生 じ る 現 象 で る る が 、 メ ソ フェ 短 和 の 時 間 保 で は に 長 い に 長 い 原因 で 、 こ の 配向 が 長 い 時 間 に 影響 する。

ビッチ分子のラジアル配向が、得待に問題ないの性質に対して有利であるならば特に問題ないのであるが、ラジアル配向した炭素層ははは上一番弱い方向をラジアル方向に立べることになる。 黒鉛結晶は共有結合を持たない面を一方向に有しているが、ラジアル配向した炭素機雄はこの面をラジアル配向した炭素機雄はこの面を炭素機雄がその周辺に引っ張り応力を受けたとき、引き製け易いことを意味する。またこの面は炭素 暦が異種分子によりインターカレーションを生じる面であり、化学的にも不安定な方向である。

本発明はメソフェーズビッチを、その飲化点よりもあまり高くない温度で高枯度で訪糸し、紡糸孔の出口近傍から噴出するビッチ温度と同程度ないし若干高温の気体により牽引、不連続化し、周辺から流入する低温の気体によって急冷して凝固させ、この際に発生する構造により、弱点の生成を防止するものである。

本 発 明 の 炭 養 繊 雄 は 、 そ の 換 断 面 に 於 け る 炭 素 イ ク 配 向 が ほ ほ 均 一 な い か る 。 本 発 明 の 炭 素 繊 雄 と つ か に 独 角 日 し で ま 屋 が は ランダム な 配 向 の 心 は な ラングム な の で か に は ラングル 方 向 を 中 心 は 有 で か に 配 向 の が は ラングル カ 向 を 中 心 は 存 で か な が 、 名 々 の ド メ イ で ひ 歳 ず れ の 配 向 の で な で な で が か な な か は 変 す れ の 進 行 は 労 強度 が を 生 む 。 そ の た め 引っ 張 り 強 度 及 び 疲 労 強 度 な い き

このような構造の炭素短繊維は今までに報告されたことはない。

ドメインサイズが大きすぎると、ドメイン内に 生じたひび割れに対する応力の集中が大きくなり、 強度の低下を起こす。またドメインサイズが小さ くなり過ぎると、ドメインとしての効果が小さく なり、ドメインの境界がひび割れの成長を阻止す る能力が低下するので、強度の低下を起こす。

本発明の炭素繊維はメルトプロー紡糸の際、口金を離れると急激に気流の牽引力が低下するため、曲った状態で成形され易い傾向にあり、また、広い繊維長分布を有するので、シート状物や不織布として蓄高いものが得られ易い。

〔寒旋阴〕

·次に、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

<u>実施例 1</u>

軟化点 275℃ (高架式 フローテスターで測定)、 メソフェーズ合有率 95% の石油 系ピッチを原料と し、紡糸孔の内径 0.06mm、外径 0.2mmの中空針状 の訪 糸孔の周囲から340℃の加熱空気を噴出する 紡糸口金を用いてメルトプロー紡糸を行なった。 紡糸口金温度320℃(紡糸粘度約1.500ポイズ)、 加熱空気の噴出速度150m/砂で繊維を製造し、ネットコンベヤー上にシート状に採取した。

得られたビッチ機雄を常法により不融化し、さらに引き続いて最高温度2800℃で炭化処理を行なった。

得られた炭素繊維の引張強度は320kgf/mm²、伸度は0.43%、弾性率は 75ton/mm²、平均繊維長は87mm、d oo2は3.385Å、L c (oo2)は20.5Åであった。この機雄の横断面を厚さ約0.07μmの薄片を作って、透過型電子顕微鏡により観察した。

横断面は第2図に示すように平均相当直径がほけの.2μmの多数の小ドメインからなるモザイク状で、全体的にはラジアル状の炭素層配向を有する様 であった。各々の小ドメインから写真上で25サンブルをランダムに取り、ラジアル方向を基準として炭素層の偏角を測定した。左への偏角をブラスとして平均及び振進偏差を求めた。平均値は

+ 9.2°、 ほ 準 區 差 は 27.1°で あった。

また、炭素層は常曲しているものが多く認められた。

実施例 2

実施財 1 と同じピッチ及び紡 A 口金を用いて、 紡糸温度を変えて繊維を作り、 同様にして不融化 及び炭化を行なって横断面の構造を調べた。

* 坊糸口金温度を350℃(紡糸粘度約500ポイズ)とした場合、横断面の配向構造は祖大化し、ドメインの平均相当直径は0.9μα、平均設雄長は3αα、となった。この設雄は実施例1より若干低い強度を有していた。さらに紡糸温度を上昇した場合、370℃でドメインの平均相当直径は1.1μαとなった。これは構造が祖大なためか、繊維の強度としては実施例1にかなり劣る値を示した。

訪糸口金温度を300℃とした場合、機断面の構造はランダム状となり、小ドメインの相当直径は平均0.05μα、機難長は平均35caであり、機難強度としては、実施例1にほぼ近似の値が得られた。

紡糸口金温度を290℃とした場合、横断面の配

らに引き続いて最高温度2800℃で炭化処理を行なった。

得られた平均機維長18cmの炭素機雄の横断面を、厚さ約0.07μmの薄片を作って、透過型電子顕微 鏡により観察した。

機断面は第3図に示すように平均相当直径がほぼ0.3μmの、さまざまな配向方向を持った小ドメインからなるランダム状の構造を有していた。炭

実施例 5

実施例 4 と同じビッチ及び紡糸口金を用い、紡糸口金温度を変更して繊維を採取した。

得られたビッチ機雄を常法により不融化し、さらに引き続いて最高温度2800℃で炭化処理を行なった。

得られた炭素繊維の機断面を、厚さ約0.07μ m の薄片を作って、透過型電子顕微鏡により観察した。

妨糸口金温度を370℃とした場合、平均相当直 径は1.1μmとなり繊維強度としては実施例4にか 向構造はさらに微細化し、小ドメインの境界が不明瞭になった。このため繊維強度としては実施例 1 にやや劣るものとなった。

実施例 3

実施例 1 の 紡糸後の ピッチ 数雄の シート 状物を、常法により 不融化し、 650℃で軽度の炭化を行なった後、 120回 / ca²のニードルパンチを行ない、更に 1400℃で炭化処理を行ない炭素繊維 不統布を得た。 得られた不緻布は従来の炭素繊維フィラメントから製造したものと比べて、 嵩高く、 保温材やクッション材として優れていた。

実施 例 __4

軟化点 282で、メソフェーズ含有率100%の石油系ピッチを原料とし、高速気流(温度 350で)を噴出する幅1・2 mmのスリットの中に、直径 0・25mmの紡糸孔を設けた紡糸口金を用い、紡糸口金温度320℃(紡糸粘度約 2・000ポイズ)、スリットでの気流速度 200m/sec、ピッチの吐出量 0・2g/minで機能をネットコンベヤー上に採取した。

得られたビッチ機様を常法により不融化し、さ

なり劣る钴果となった。

妨糸口金温度を355℃とした場合、機断面の構造はモザイク状となり、小ドメインの相当直径は平均0.8μmであった。

坊糸口金温度が305℃の場合、平均繊維長は38 cmと長くなったが横断面の配向構造は炭細化し、小ドメインの相当直径は平均0.07μmで境界が明 蹠でなくなる傾向を示した。

紡糸口金温度が295℃の場合には、ビッチの钻性が大きくなるため、紡糸が極めて不安定になった。

実施例 6

軟化点 272で、メソフェーズ合有串 78%の石炭系ピッチを原料とし、紡糸孔の内径 0・1 mm、外径 0・25mmの中空針状の紡糸孔の周囲から340℃の加熱空気を噴出する紡糸口金を用いてメルトプロー紡糸を行なった。紡糸口金温度 325で、加熱空気の噴出速度 120m/秒で機 雄を製造し、ネットコンベヤー上にシート状に採取した。

得られたビッチ機雄を実施例1と同様の条件で

不融化、炭化を行なったところ、実施例1と類似 のモザイク状構造を有する炭素繊維が得られた。 (発明の効果)

本発明はメソフェーズピッチからメルトアロー 法により妨糸された、 袋 雄に 龟裂を生じ 難い 高強 度高弾性率の不連続な炭素機雄に関する。

配向がほぼ均一な小ドメインが多数、モザイク状 に集合していることを特徴とする。本発明の炭素 ... 鍵 雄 は 平 均 的 に は 炭 素 層 が ラ ン ダ ム 配 向 、 も し く はラジアル方向を中心に分布した配向を持ってい るが、小ドメインの境界では炭素層の配向が急変 するため、ひび割れが発生しても境界線を超えて、 成長し難く、引張強度及び疲労強度が大きい利点 を有する。

本発明の炭素繊維はメルトプロー法により製造。 されるものであり、その製造装置が比較的簡単で あるため製造コストが低い利点を有する。また機 雄をシート状に採取することが容易にできる利点 を有するため、不緻布の製法として優れている。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の炭素繊維の横断面に於ける配 向構造の特徴であるモザイク構造を説明する珞図

第2回はラジア状断面構造の、そして第3回は ランダム状断面構造の本発明の炭素線雄の横断面 本 発明の 炭素 繊維 は、 横断面に於ける 炭素層の により 繊維の 形状を 表わす、 透過型電子 顕微鏡写

(外1名)





